

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-241549

(43)Date of publication of application : 22.10.1987

(51)Int.Cl.

B01J 13/00
B01F 17/52
// B41M 5/12
C08F220/28
C08F220/58

(21)Application number : 61-084261

(71)Applicant : SANKO KAIHATSU KAGAKU
KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 14.04.1986

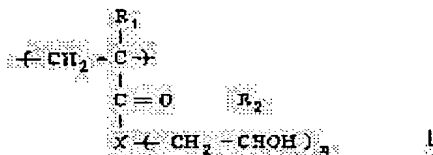
(72)Inventor : SAITO TORANOSUKE
MURATA SHOICHI

(54) METHOD FOR DISPERSING POLYVALENT METALLIC SALT OF ORGANIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To stably disperse the polyvalent metallic salt of an org. acid by incorporating a water-soluble or water-dispersible high molecular compd. consisting essentially of a building unit expressed by a specified general formula into the dispersion medium of the polyvalent metallic salt of an org. acid.

CONSTITUTION: The water-soluble or water-dispersible high molecular compd. consisting essentially of the building unit expressed by formula I (R₁ is a hydrogen atom and methyl, R₂ is a hydrogen atom, methyl, and hydroxymethyl, X stands for the groupings such as O, NH₂, NH, and -N=, and n shows 0, 1, and 2) and the building unit expressed by formula II (R₃, R₄, and R₅ show a hydrophobic group, or an imide ring can be formed by coupling the two of the groups) is synthesized. The high molecular compd. is incorporated into the dispersion medium, and the polyvalent metallic salt of an org. acid is dispersed. A higher fatty acid salt can be exemplified as the polyvalent metallic salt of an org. acid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

JP-B
特公平7-4522

(24) (44) 公告日 平成 7 年 (1995) 1 月 25 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/00		B		
B 0 1 F 17/52				
B 4 1 M 5/155				
C 0 8 F 220/28	MML			
220/58	MNG			

発明の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願昭61-84261
(22) 出願日 昭和61年(1986) 4 月 14 日
(65) 公開番号 特開昭62-241549
(43) 公開日 昭和62年(1987) 10 月 22 日

審査前置に係属中

(43) publication date of the application:
October 22, 1987

(71) 出願人 999999999
株式会社三光開発科学研究所
大阪府茨木市五日市 1 丁目 10 番 24 号
(71) 出願人 999999999
新王子製紙株式会社
東京都中央区銀座 4 丁目 7 番 5 号
(72) 発明者 斉藤 寅之助
大阪府茨木市五日市 1 丁目 10 番 24 号 株式
会社三光開発科学研究所内
(72) 発明者 村田 祥一
大阪府茨木市五日市 1 丁目 10 番 24 号 株式
会社三光開発科学研究所内
(74) 代理人 弁理士 山下 稯平

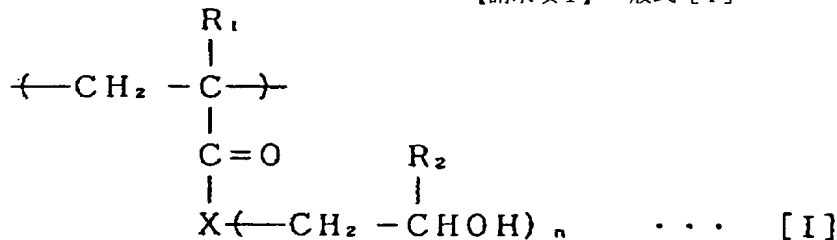
審査官 松田 悠子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 核置換サリチル酸亜鉛塩の水性媒体分散方法

【特許請求の範囲】

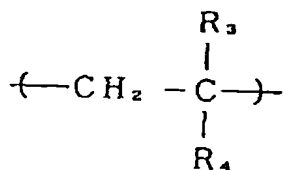
【請求項 1】 一般式 [I]



(一般式 [I] で、R₁ は水素原子又はメチル基を、R₂ は水素原子、メチル基又はヒドロキシメチル基を、X は -O-, -NH₂-, -NH- 又は -N= で表される結合基を、そして n は、X が -NH₂ のとき 0 を、X が -O- 又

は -NH- のとき 1 を、X が -N= のとき 2 を、それぞれ示す。) で表される構成単位と、一般式 [II]

3



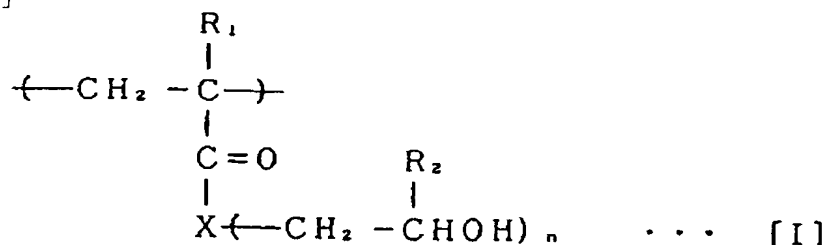
(一般式 [II] で、R₃は水素原子又はメチル基を、R₄はアルキル基、ビニール基、アリール基、アルキルアリール基、アルコキシル基、アリーロキシアルコキシル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシメチル基、アルキルカルボキシメチル基、アリールカルボキシメチル基、アルコキシカルボニル基、シアノアルコキシカルボニル基、アラールキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルコキシアルコキシカルボニル基、アリーロキシアルコキシカルボニル基、N,N-ジアルキルアミノアルコキシカルボニル基、アルキルカルバモイル基、アラールキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルコキシアルキルカルバモイル基、アリーロキシアルキルカルバモイル基、アルキルカルボキシル基、アリールカルボキシル基又はシアノ基を、示す。)

で表される構成単位とを主構成単位とする水溶性ないし水分散性高分子化合物を水性媒体中に含有させる事を特徴とする核置換サリチル酸亜鉛塩の水性媒体中への分散方法。

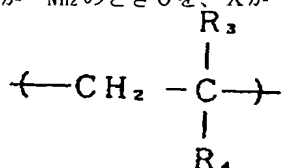
【請求項 2】核置換サリチル酸亜鉛塩がヒドロキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基、アルキルアラールキル基又はアシル基で置換されたサリチル酸の中性塩又は塩基性塩である特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】



(一般式 [I] で、R₁は水素原子又はメチル基を、R₂は水素原子、メチル基又はヒドロキシメチル基を、Xは-O-、-NH₂-、-NH-又は-N=で表される結合基を、そしてnは、Xが-NH₂のとき0を、Xが-O-又



... [II]

本発明は核置換サリチル酸亜鉛塩の水性媒体中への分散方法に関する。

〔従来の技術〕

感圧記録紙の呈色剤として広く使用されている核置換サリチル酸亜鉛塩は非結晶性で多価金属イオンを含有しているので、アニオン界面活性剤を不溶化する傾向が大きく、水性媒体中への分散は困難である。一方、カチオン界面活性剤やポリエチレングリコール系の非イオン界面活性剤は呈色剤に実質的に溶解されて分散作用を失うばかりでなく、呈色剤の呈色機能に対して減感性があるので、全く使用する事ができない。

「発明が解決しようとする問題点」

既に説明した通り、核置換サリチル酸亜鉛塩を安定に水に分散させる事はむづかしい。核置換サリチル酸亜鉛塩の水分散スラリーには二つの問題点がある。第一には、流動性のあるスラリーが長期間の保存や、やや高い温度にさらされたときに流動性を失ったり、凝固したりして、再分散不能に陥る不安定さであり、第二には、それらの分散液が低い濃度であるにもかかわらずチキソトピックであって、極めて高い粘性を有する事である。本発明の目的はこれら分散の困難な核置換サリチル酸亜鉛塩の安定にして高濃度低粘度の水分酸系を実現しうる分散方法を提供する事である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明に従って、一般式 [I]

は-NH-のとき1を、Xが-N=のとき2を、それぞれ示す。)

で表される構成単位と、一般式 [II]

... [II]

(一般式 [II] で、 R_3 は水素原子又はメチル基を、 R_4 はアルキル基、ビニール基、アリール基、アルキルアリール基、アルコキシル基、アリーロキシアルコキシル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシメチル基、アルキルカルボキシメチル基、アリールカルボキシメチル基、アルコキシカルボニル基、シアノアルコキシカルボニル基、アラールキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルコキシアルコキシカルボニル基、アリーロキシアルコキシカルボニル基、 N,N -ジアルキルアミノアルコキシカルボニル基、アルキルカルバモイル基、アラールキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルコキシアルキルカルバモイル基、アリーロキシアルキルカルバモイル基、アルキルカルボキシル基、アリールカルボキシル基又はシアノ基を、示す。)

で表される構成単位とを主構成単位とする水溶性ないし水分散性高分子化合物を水性媒体中に含有させる事の特徴とする核置換サリチル酸亜鉛塩の水性媒体中への分散方法が提供される。

一般式 [I] で表わされる構成単位は親水性単量体から由来するもので、かかる親水性単量体としては具体的には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、 N -(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、 N -(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、 N -(2-ヒドロキシプロピル)アクリルアミド、 N -(2,3-ジヒドロキシプロピル)アクリルアミド、 N -(2-ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド、 N -(2,3-ジヒドロキシプロピル)メタクリルアミド、 N,N -ジ(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、 N,N -ジ(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、 N,N -ジ(2-ヒドロキシプロピル)アクリルアミド又は N,N -ジ(2-ヒドロキシプロピル)メタクリルアミドなどが挙げられる。

一方、一般式 [II] で表わされる構成単位は疎水性単量体から由来するもので、その疎水性は R_3 及び R_4 で示される疎水性基に原因している。

具体的な例としては、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、ブタジエン、スチレン、ビニルトルエン、ビニルメチルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニルオクチルエーテル、ビニルフェノキシエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルブチルケトン、ビニルフェニルケトン、アリルブチルエーテル、アリルオクチルエーテル、アリリアセテート、アリルオクタノエート、アリルベンゾエート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソデシルアクリレート、トリデシルアクリレート、ステアシルアクリレート、2-シ

アノエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アビエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、1-ナフチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、2-フェニルフェニルアクリレート、4-ターシャリブチルフェニルアクリレート、4-ターシャリオクチルフェニルアクリレート、4-ニルフェニルアクリレート、4-クミルフェニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-(2-フェニルフェノキシ)エチルアクリレート、2-(4-ターシャリブチルフェノキシ)エチルアクリレート、2-(α -メチルベンジルフェノキシ)エチルアクリレート、2-(N,N -ジメチルアミノ)エチルアクリレート、2-(N,N -ジエチルアミノ)エチルアクリレート、2-(N,N -ジブチルアミノ)エチルアクリレート、 N -メチルアクリルアミド、 N -エチルアクリルアミド、 N,N -ジエチルアクリルアミド、 N -ブチルアクリルアミド、 N,N -ジブチルアクリルアミド、ビニルアセテート、ビニルベンゾエート、アクリロニトリル、イソブチレン、イソペンテン、イソオクテン、イソプレ、 α -メチルスチレン、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-オクトキシエチルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、2-(2-フェニルフェノキシ)エチルメタクリレート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルメタクリレート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルメタクリレート、2-(N,N -ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N,N -ジエチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N,N -ジブチルアミノ)エチルメタクリレート、 N -メチルメタクリルアミド、 N -ブチルメタクリルアミド、 N,N -ジブチルメタクリルアミド、メタクリロニトリルなどが挙げられる。そして更に、本発明の思想を理解すれば、より多種類の疎水性単量体を創造もしくは選出する事は容易である。これら疎水性単量体は一種又はそれ以上で親水性単量体と共重合されて、分子量1,000ないし1,000,000の水溶性ないし水分散性高分子化合物を与える。

本発明の水溶性ないし水分散性高分子化合物を得るための共重合反応を単一の溶媒中で行うのは困難である。たとえばメタノールやエタノールのように親水性単量体も疎水性単量体をも共に溶解しうる有機溶媒中で共重合反応を行っても、おおかたが、重合反応開始直後から重合体を析出しはじめ、やがては液の流動性がなくなり、かきまぜる事もできなくなってしまう。一方、水の中で共重合反応を行わせようとする、疎水性単量体が水に溶解しにくく、共重合系が不均一になって、水溶性のよい均一な共重合体は得られない。

そこで、共重合反応を円滑且つ均一に進行させるには水に、水溶性の有機溶媒や界面活性剤などの可溶化剤を加え、その中で共重合反応を行わせるのがよい。この目的に使用される水可溶性の有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ターシャリブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、3-メトキシブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキサイド、アセトン又はメチルエチルケトンなどが挙げられる。

これらの有機溶剤の選択及び水との混合割合は、使用する各単量体の性質、重合反応の濃度又は重合反応の温度などの諸条件を考慮しながら、一々実験的に求めるのが望ましい。

又、有機溶剤だけでは均一にならない共重合系には可溶化剤として界面活性剤を使用して反応系を均一にする事ができる。

共重合反応の終了した溶液はそのままでも本発明の目的に供せられるが、必要ならば有機溶剤だけを、更に必要ならばすべての溶媒を除去する事もできる。有機溶剤だけを除去するとしたら、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン又はメチルエチルケトンのような水より沸点の低い有機溶剤を使用すると便利である。

水溶性ないしは水分散性高分子化合物が本発明の目的に適合するかどうかを決める重要な因子は、親水性単量体と疎水性単量体の種類と共重合比から決定される親水性と疎水性のバランス及び高分子化合物の分子量の大きさがその主たるものであろう。本発明に於ける高分子化合物の作用は一種の界面活性剤であって、親水性と疎水性のバランスの仕方がその特性を決める最も重要な要素である事は他の界面活性剤の場合と同様である。

故に、本発明の目的に適合した高分子化合物を得るには、親水性単量体と疎水性単量体の組み合わせ方に充分の配慮がなされなければならない。そして、一概に疎水性単量体とは言っても、実はその分子構造の違いから、単量体の疎水性の大きさもまちまちに違っている。そのうち比較的疎水性の小さな単量体の代表例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシアクリレート、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチルアクリレート、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、ビニルアセテート、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N-メチルメタクリルアミド、メタクリロニ

トリルなどであって、疎水性の小さなこれらの単量体は親水性単量体に対して比較的少量に共重合されてよく、親水性と疎水性の良いバランスが得られる。

比較的疎水性の大きな単量体の代表例としては、スチレン、ビニルトルエン、アリルベンゾエート、オクチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-(4-ターシャリブチルフェノキシ)エチルアクリレート、N,N-ジブチルアクリルアミド、 α -メチルスチレン、オクチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、1-フェノキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。これら単量体は比較的小量で、共重合体は親水性と疎水性の良いバランスが得られる。更に、極端に疎水性の大きな単量体の代表例としては、ステアリルアクリレート、アビエチルアクリレート、2-(2-フェニルフェノキシ)エチルアクリレート、2-(4-ターシャリオクチルフェノキシ)エチルアクリレート、ステアリルメタクリレート、2-(2-フェニルフェノキシ)エチルメタクリレートなどが挙げられ、これらの単量体は非常に少量でも親水性単量体と共重合すれば、優れた分散作用がみられる。

疎水性単量体は親水性単量体と任意の比率で共重合しうるものの、本発明の目的への適合性のある高分子化合物を得るには、比較的疎水性の小さな単量体では50ないし7モルパーセント、比較的疎水性の大きな単量体では20ないし3モルパーセントそして極端に疎水性の大きな単量体では8ないし0.2モルパーセントの割合で親水性単量体と共重合させるのが好ましい。しかしながら、各疎水性単量体を二つ以上同時に使用すると良い結果の得られる事も多く、共重合組成を決定する事は更に複雑であって、一々実験的にその組成を決定すべきであろう。

高分子化合物の分子量の大きさも、本発明の目的への適合性から重要な要素である。分子量1,000ないし1,000,000の水溶性ないしは水分散性高分子化合物が本発明の目的には好ましい。目的に合致する高分子化合物を得るには、共重合反応は望ましい分子量になるように調節されなければならない。分子量の調節は、重合反応の溶媒の選択、反応の濃度、反応の温度、集合開始剤の選択と使用量及び重合調節剤の選択と使用量などの条件によって広い範囲でその目的を達成することができる。そして、更に大きな分子量が望まなければ重合体がゲル化しない範囲内で多官能性単量体を使用しうる。

重合開始剤としては、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどのような無機系の水溶性過酸化物、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、ジターシャリブチルパーオキサイド又はジクミルパーオキサイドのような有機溶剤可溶性の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、アゾビスシクロ

ヘキサニカルボニトリル、又は2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのようなアゾ系の重合開始剤あるいは過酸化水素と硫酸第一鉄又は過酸化物とアスコルビン酸の組み合わせなどのようなレドックス系の重合開始剤がすべて使用しうる。重合調節剤としては、イソプロパノールやセカンダリブタノールなどの第二級アルコール類、ターシャリブチルメルカプタンやラウリルメルカプタンなどの有機硫黄化合物又は四塩化炭素のような有機ハロゲン化合物が使用されるが、本発明の目的にはイソプロパノールが最も好ましい。これら重合調整剤を使用すると高分子化合物の分子量を低下させる事が容易であって1,000ないし100,000程度の分子量を有する高分子化合物が得られる。

又、多官能性単量体としてはジビニルベンゼン、ブタジエン、イソプレン、メチレンビスアクリルアミド、エチレンジアクリレート、エチレンジメタクリレート、又はトリメチロールプロパントリメタクリレートなどが使用される。多官能性単量体は高分子化合物の分子量を上昇させる働きを有するが、多く使用すると高分子化合物が網状化してゲル化に到る。注意して使用量を限定すれば100,000ないし1,000,000程度の分子量を有する高分子化合物が得られる。

一般に、親水性単量体特にアクリルアミドの重合体又は共重合体は凝集沈降剤、紙力増強剤、接着剤、土壌改良剤もしくは土質改良剤として知られている。しかるに本発明が明らかにするように、親水性単量体に適切な割合で疎水性単量体を共重合すれば有機化合物、特に従来分散の困難とされていた核置換サリチル酸亜鉛塩に対して優れた分散作用を現わすようになる事は驚くべきである。アクリル系重合体からなる従来の高分子量界面活性剤にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、スルホエチルメタクリレート又は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩、即ち電解質単量体が重合もしくは共重合されて、アニオン性の界面活性剤として機能する事が知られている。しかし、これらのアニオン性の高分子界面活性剤は本発明が特に問題とする(核置換サリチル酸亜鉛塩)によって凝固させられる傾向が大きくて、それらを長期間安定に分散させるおには適していない。

これに対して、本発明の高分子化合物は実際的には非イオン性界面活性剤として位置づけされ、イオン性化合物による凝固のおそれが全くなく、長期間に亘って安定な分散作用を維持し続けられる。そこでもし必要があつて、電解質単量体を共重合させるならば最小量即ち3モルパーセント以下、より好ましくは1モルパーセント以下にその使用量をおさえるべきである。

水溶性ないしは水分散性高分子化合物による気泡は一般に極めて安定であつて、それが利点となる事もあるが、問題となる事も多い。そのとき消泡剤を使用したり、比

較的に低分子量の高分子化合物を選択したりする事も好ましいが、高分子化合物をはじめから低起泡性になるように設計する事は更に好ましい。起泡性は使用される単量体の末端はメチル基と密接な関係があつて、末端メチル基を有しない単量体から得られた重合体の起泡性は小さい。起泡性を小さくするのに適した単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)アクリルアミド、N,N-ジ(ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N,N-ジ(2,3-ジヒドロキシプロピル)アクリルアミド、エチレン、塩化ビニル、臭化ビニル、スチレン、ビニルフェノキシエチルエーテル、ビニルフェニルケトン、アリルベンゾエート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、1-ナフチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-(2-フェニルフェノキシ)エチルアクリレート、ビニルベンゾエート、アクリロニトリルなどが挙げられる。

核置換サリチル酸亜鉛塩はノーカーボン紙と呼ばれる感圧記録用の呈色剤として広く用いられている。そしてこれらの核置換サリチル酸亜鉛塩はその使用目的から主として非結晶性である事が好ましい。これら非結晶性の水分散系のスラリーは既に説明したように、低濃度で高い粘度を有するという欠点だけでなく、不安定で凝固してしまうので、スラリーとして輸送したり、貯蔵したりする事はできなかった。しかも、高濃度の塗料組成成分が得られなかったのも、いきおい低濃度の組成物をより多く紙にコートする必要が生じ、その乾燥のためには乾燥ゾーンをより長く取るとか、コーターのスピードをより遅くするとかの手段が必要であつた。

しかるに本発明の分散方法を採用すればスラリーはより低い稠度になるので、呈色剤の濃度の高い塗料組成物が得られ経済的である。そればかりか、従来60℃以上に加熱すると殆どまたたく間に凝固して一つの塊となつてしまったスラリーが、90℃以上に加熱しても安定であるので、呈色剤をスラリーとして輸送したり貯蔵したりしても全く問題がない。呈色剤としての(核置換サリチル酸亜鉛塩)をスラリー化する方法には種々の方法が考えられるが、そのうちの効率のよい一例を示す。呈色剤を本発明に係る高分子化合物のうち比較的分子量の小さなものの水溶液に湿潤させる。分子量の小さなものを選ぶ理由は、強力な粉砕分散メディアの中を通過させるとき機械的な抵抗による動力の浪費と不必要な発熱を小さくするためである。つぎに粉砕メディアを通すのに都合のよい程度迄予備粉砕する。スラリー化するにはサンドグライNDERのような湿式の強力な微粉砕機がよい。サンドグライNDERは発熱する粉砕メディアを冷却できる構造になっているので0℃の水をジャケットに通して冷却する。分散液も予め0℃ないし10℃程度に冷却しておい

てサンドグライNDERを通せば粉碎分散が効率的である。サンドグライNDERを通して得られるスラリーは所望の粒径に従ってもう一度直列的にサンドグライNDERを通すこともできる。粉碎分散を終ったスラリーには比較的分子量の大きな高分子化合物を更に追加してスラリーをより安定化することもできる。このようにして得られたスラリーを70℃程度に加熱するとスラリー微粒子はすべてが眞球状となり更により流動性が得られる。これらの球の直径は顕微鏡で観察すると、粉碎条件によって0.3ないし2.0ミクロンで、それぞれの条件では粒径がよく揃っている。熱処理した球状のスラリー微粒子は沈降速度はおそいものの長期間静置すると極めて小さい沈降容積に迄沈降してしまい再分散にやや労力を要するので、沈降容積を大きくするために無水珪酸などの超微粒子を少量加えておくとも再分散は極めて容易になる。このようにして得られるスラリーの濃度は重量比で25ないし50パーセント程度が最も取り扱いやすく、良い流動性がある。又、全過程で分散液として使用される高分子化合物は呈色剤100に対しておよそ1ないし15重量部である。そして、これら分散液は紙の上に塗布、乾燥された後には優れた接着剤として機能するので、この場合には、これも本発明の利点の一つと言う事ができよう。本発明方法の適用するのに好ましい(亜鉛塩)を構成する置換サリチル酸のうちの多くはサリチル酸核の3位又は(及び)5位が置換されている。置換基としては、ヒドロキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリー

ル基、アラールキル基、アルキルアラールキル基又はアシル基などがあり、具体的にはヒドロキシル基、メチル基、エチル基、イソプロピル基、セカンダリブチル基、ターシャリブチル基、ターシャリアミル基、ターシャリ

オクチル基、ノニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基、1-トールイルエチル基、アセチル基、プロピオニル基、ラウロイル基、パルミトイル基、ステアロイル基又はベンゾイル基などが挙げられる。又置換基のうち少なくとも一つがターシャリブチル基、ターシャリアミル基、ターシャリオクチル基、ノニル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基又は1-トールイルエチル基である事はより好ましい。そして置換基の少なくとも一つがターシャリオクチル基、 α -メチルベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基又は1-トールイルエチル基である事が最も好ましい。

以上説明した通り、本発明方法の応用範囲は広範に亘っている。本発明を更に明確にするために、以下具体的な実施例を挙げて説明する。

実施例 1

(水溶性ないしは水分散高分子化合物の合成)

実施例 1-1

かきまぜ後、温度計、還流冷却器及び滴下ロートのつ

た内容積10,000ミリリットルの硬質ガラス製四つ口フラスコにアクリルアミド396グラム(6×0.93モル)、2-エチルヘキシルアクリレート77グラム(6×0.07モル)、エタノール2,700グラム及び水3,300グラムを仕込む。かきまぜながらフラスコを加熱して、還流冷却器からエタノールがわずかつづ還流するようにする。このときの内容物の温度は約87℃である。ここで滴下ロートからアゾビスイソブチロニトリルの2パーセントエタノール溶液50グラムを一度に滴下する。約30分以内に重合がはじまり、還流冷却器からの還流がすこし増える。それから約7時間この状態に保てば、重合反応の転化率が97パーセントをこえる。そこでフラスコに更に2,000グラムの水を加え、還流冷却器を蒸留器と取り替えて、使用したエタノールの殆どを追いつ出してしまふ。残りの溶液は透明で粘稠である。25℃での粘度は約6,000センチポイズであり、平均分子量は約50,000である。これは水溶性高分子化合物の中程度の分子量の例である。

実施例 1-2

かきまぜ後、温度計、還流冷却器及びガス吹き込み口のついた内容積10,000ミリリットルの硬質ガラス製四つ口フラスコにアクリルアミド396グラム(6×0.93モル)、2-エチルヘキシルアクリレート77グラム(6×0.07モル)、メタノール3,000グラム及び水3,000グラムを仕込む。ガス吹き込み口から窒素を吹き込んで空気と置換する。置換が終っても窒素はゆっくり吹き込み、かきまぜながらフラスコを加熱して、内容物の温度を約50℃にする。ここで還流冷却器の頂部からアゾビスイソブチロニトリルの1パーセントメタノール溶液30グラムを一度にフラスコに添加する。30分以内に重合が始まり、発熱する傾向がみられるのでフラスコを少し冷やして内容物の温度を一定に保つ。これから約12時間後い重合反応の添加率が97パーセントを超える。そこでフラスコに更に2,000グラムの水を加え、還流冷却器を蒸留器と取り替えて使用したメタノールを追いつ出してしまふ。残りの溶液は透明で極端に粘度が高く、25℃の粘度は約10,000センチポイズを超えていて、平均分子量は200,000を超える。これは水溶性高分子化合物の比較的に分子量の大きい例である。

実施例 1-3

かきまぜ後、温度計、還流冷却器及び滴下フロートのついた内容積10,000ミリリットルの硬質ガラス製四つ口フラスコにアクリルアミド396グラム(6×0.93モル)、2-エチルヘキシルアクリレート77グラム(6×0.07モル)、イソプロパノール100グラム、エタノール3,000グラム、及び水2,000グラムを仕込む。かきまぜながらフラスコを加熱して、還流冷却器からエタノールがわずかつづ還流するようにする。このときの内容物の温度は約86℃である。ここで滴下ロートから過硫酸アンモニウム2パーセント水溶液50グラムを一度に滴下する。約10分以内に重合が始まり、還流冷却器からの還流が増える。

それから約6時間この状態に保てば重合反応の転化率が98パーセントを超える。フラスコに2,000グラムの水を加え還流冷却器を蒸留器と取り替えて、使用したエタノールとイソプロパノールを追い出してしまふ。残りの液は透明で粘稠である。25℃での粘度は約6,000センチポイズであり、平均分子量は約4,000である。これは水溶性高分子化合物の比較的に分子量の小さな例である。

実施例1-4

実施例1-1と同じフラスコにアクリルアミド383グラム(6×0.9モル)、エチルアクリレート115グラム(6×0.1モル)、エタノール3,000グラム及び水3,000グラムを仕込む。以下実施例1-1と同様にして水溶性高分子化合物の水溶液が得られる。

実施例1-5

実施例1-2と同じフラスコにアクリルアミド392グラム(6×0.92モル)、2-フェノキシエチルアクリレート92グラム(6×0.08モル)、メタノール2,700グラム及び水3,300グラムを仕込む。以下実施例1-2と同様にして水溶性高分子化合物の水溶液が得られる。

実施例1-6

実施例1-3と同じフラスコにアクリルアミド375グラム(6×0.88モル)、2-フェノキシエチルアクリレート138グラム(6×0.12モル)、イソプロパノール100グラム、エタノール3,000グラム及び水2,000グラムを仕込む。以下実施例1-3と同様にして、ごくわずかに濁りのある水分散性高分子化合物の水分散液が得られる。

実施例1-7

実施例1-1と同じフラスコにアクリルアミド332グラム(6×0.78モル)、2-フェノキシエチルアクリレート138グラム(6×0.12モル)、アクリロニトリル32グラム(6×0.1モル)、エタノール3,000グラム及び水3,000グラムを仕込む。以下実施例1-1と同様にして、わずかに白濁した水分散性高分子化合物の水分散液が得られる。

実施例1-8

実施例1-4と同じフラスコにアクリルアミド349グラム(6×0.82モル)、2-(2-フェニルフェノキシ)エチルアクリレート96グラム(6×0.06モル)、アクリロニトリル38グラム(6×0.12モル)、エタノール3,000グラム及び水3,000グラムを仕込む。以下実施例1-1と同様にして、やや白濁した水分散性高分子化合物の水分散液が得られる。

実施例1-9

実施例1-1と同じフラスコにアクリルアミド256グラム(6×0.6モル)、N-エチルアクリルアミド178.2グラム(6×0.3モル)、アクリロニトリル32グラム(6×0.1モル)、エタノール2,500グラム及び水3,500グラムを仕込む。以下実施例1-1と同様にして、透明な水分散性高分子化合物の水溶液が得られる。

実施例1-10

実施例1-1と同じフラスコにアクリルアミド277グラム(6×0.65モル)、メタクリルアミド143グラム(6×0.28モル)、2-エチルヘキシルアクリレート77グラム(6×0.07モル)、エタノール2,700グラム及び水3,300グラムを仕込む。以下実施例1-1と同様にして、透明な水溶性高分子化合物水溶液が得られる。

実施例1-11

実施例1-2と同じフラスコにアクリルアミド424グラム(6×0.995モル)、ステアリアルアクリレート9.7グラム(6×0.005モル)、イソプロパノール30グラム、ラウリル硫酸ナトリウム10グラム及び水6,000グラムを仕込む。ガス吹き込み口から窒素を吹き込んで空気と置換する。更に窒素ガスをゆっくり吹き込む。はげしくかきまぜながらフラスコを加熱して内容物の温度が50℃になるようにする。ステアリアルアクリレートは乳化されて液が濁る。還流冷却器の頂部から過硫酸カリ2パーセント水溶液30グラムを一度にフラスコに添加する。10分以内に重合が始まり発熱する。冷却しながら内容物の温度が50℃になるようにして反応を続けると濁りは次第にうすくなる。8時間後重合反応の転化率が97パーセントを超える。微かな濁りのある水分散性高分子化合物の水分散液が得られる。

実施例1-12

実施例1-1と同じフラスコにN-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド500グラム(5×0.87モル)、2-フェノキシエチルアクリレート125グラム(5×0.13モル)、エタノール2,700グラム及び水3,300グラムを仕込む。以下実施例1-1と同様にして透明な水分散性高分子化合物の水溶液が得られる。

実施例1-13

実施例1-1と同じフラスコに、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド405グラム(3×0.85モル)、2-フェノキシエチルアクリレート86グラム(3×0.15モル)、エタノール3,000グラム及び水3,000グラムを仕込む。以下実施例1-1と同様にして透明な水分散性高分子化合物の水溶液が得られる。

実施例1-14

実施例1-1と同じフラスコにN-(2,3-ジヒドロキシプロピル)アクリルアミド370グラム(3×0.85モル)、2-フェノキシエチルアクリレート86グラム(3×0.15モル)、エタノール3,000グラム及び水3,000グラムを仕込む。以下実施例1-1と同様にして透明な水分散性高分子化合物の水溶液が得られる。

実施例1-15

実施例1-1と同じフラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリレート163グラム(5×0.025モル)、アクリルアミド224グラム(5×0.63モル)、2-フェノキシエチルアクリレート115グラム(5×0.12モル)、イソプロパノール100グラム、エタノール3,000グラム及び水2,000グラムを仕込む。以下実施例1-3と同様にしてやや

白濁した水分散性高分子化合物の水分散液が得られる。

実施例 1-16

実施例 1-1 と同じフラスコにアクリルアミド 370 グラム (6×0.869 モル)、2-フェノキシエチルアクリレート 150 グラム (6×0.13 モル)、アクリル酸ナトリウム 0.56 グラム (5×0.001 モル)、エタノール 3,000 グラム及び水 3,000 グラムを仕込む。以下実施例 1-1 と同様にして透明な水分散性高分子化合物の水溶液が得られる。

実施例 2

パラターシャリオクチルフェノール、ホルムアルデヒド縮重合体 (ノボラック型、平均重合度 4.8) 500 グラムと 3、5-ジターシャリブチルサリチル酸亜鉛 150 グラムを 170℃ の押出機で混合する。混合物を 100 メッシュ程度に粉砕する。内容積 1,000 ミリリットルのサンドグライNDER 用のポットに上記粉末 100 グラム、水 200 グラム及び実施例 1-10 で得られた高分子化合物水溶液 20 グラムを仕込む。これにガラスビーズ 300 ミリリットルとローターを入れ、ポットを冷却しながら毎分 2,000 回で 20 分間のローターを回転させる。ついで実施例 1-4 で得られた高分子化合物水溶液 30 グラムを加え毎分 1,000 回で 5 分間ローターを回転させる。30 メッシュの金網でスラリーとガラスビーズとを分ける。このスラリーは流動性がよく長期間保存しても変化がない。

実施例 3

内容積 1,000 ミリリットルのサンドグライNDER 用のポットに 3,5-ジ (α-メチルベンジル) サリチル酸亜鉛の 100 メッシュ粉末 100 グラム、水 200 グラム及び実施例 1-6 で得られた高分子化合物水溶液 30 グラムを仕込む。これにガラスビーズ 300 ミリリットルとローターを入れ、ポットを冷却しながら毎分 2,300 回転で 20 分間ローターを回転させる。ついで 30 分間休止し、更に毎分 2,300 回転で 10 分間ローターを回転させる。実施例 1-16 で得られた高分子化合物水溶液 20 グラムを加えて毎分 800 回転で 5 分間ローターを回転させる。30 メッシュの金網でスラリーとガラスビーズとを分け、スラリーを 70℃ に 5 分間加熱する。顕微鏡による観察で、スラリー粒子はすべてが球状であって、その径がおよそ 0.8 ミクロンである事が確認される。このスラリーは流動性が良く長期間保存しても変化しない。

実施例 4

内容積 1,000 ミリリットルのサンドグライNDER 用のポットに 3,5-ジ (α-メチルベンジル) サリチル酸亜鉛とその塩基性塩との等重量混合物の粉末 100 グラム、

水 200 グラム及び実施例 1-8 で得られた高分子化合物水分散液 20 グラムを仕込む。これにガラスビーズ 300 ミリリットルとローターを入れ、ポットを冷却しながら毎分 2,000 回転で 30 分間ローターを回転させる。ついで実施例 1-9 で得られた高分子化合物水溶液 30 グラムを加え毎分 800 回転で 5 分間ローターを回転させる。30 メッシュの金網でスラリーからガラスビーズを除去する。スラリーを 75℃ に 5 分間加熱して、冷却してからこのスラリー 100 グラムに無水珪酸の 8 パーセント水分散ペースト 6 グラムを加えよくかきまぜる。顕微鏡による観察で、粒子径のよく揃った約 1 ミクロンの球形をした微粒子が確認される。このスラリーは流動性がよく安定であって、沈降物の再分散も容易である。

実施例 5

内容積 1,000 ミリリットルのサンドグライNDER 用のポットに 3- (α-メチルベンジル) -5- (α, α-ジメチルベンジル) サリチル酸亜鉛 100 グラム水 200 グラム及び実施例 1-12 で得られた高分子化合物水溶液 30 グラムを仕込む。これにガラスビーズ 300 ミリリットルとローターを入れ、ポットを冷却しながら毎分 2,000 回転で 30 分間ローターを回転させる。ついで実施例 1-13 で得られた高分子化合物水溶液 30 グラムを加え毎分 800 回転で 5 分間ローターを回転させる。30 メッシュの金網でスラリーからガラスビーズを除去する。このスラリーは安定で流動性がよい。

実施例 6

内容積 1,000 ミリリットルのサンドグライNDER 用のポットに 3,5-ジ {α-メチル (3-又は 4-メチルベンジル)} サリチル酸亜鉛 100 グラム、水 200 グラム及び実施例 1-15 で得られた高分子化合物の水分散液 30 グラムを仕込む。これにガラスビーズ 300 ミリリットルとローターを入れ、ポットを冷却しながら毎分 2,000 回転で 30 分間ローターを回転させる。ついで実施例 1-14 で得られた高分子化合物 20 グラムを加え、毎分 800 回転で 5 分間ローターを回転させる。30 メッシュの金網でスラリーからガラスビーズを除去する。得られたスラリーは流動性がよく安定である。

以上実施例 2 ないし実施例 6 で得られるスラリーはいずれも感圧記録紙用の呈色剤として使用される。これらのスラリーに更に接着剤や無機性の体質顔料などが加えられてから、紙の上に 1 平方メートル当り呈色剤が 0.5 ないし 1.5 グラムになるように均一に塗布されて、感圧記録紙のフロント面が形成せられる。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭60-81252 (J P, A)
特開 昭58-95545 (J P, A)
特開 昭54-135526 (J P, A)
特公 昭46-6151 (J P, B 1)
特公 昭46-8040 (J P, B 1)
特公 昭53-766 (J P, B 2)
特公 昭57-40191 (J P, B 2)